

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juli 2001 (26.07.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/52792 A1

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 6/10, 6/087**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00395
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2001 (15.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 01 747.9 17. Januar 2000 (17.01.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): 3M ESPE AG [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, 86916 Kaufering (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, 82346 Frieding (DE). ROAS, Peter [DE/DE]; Gartenstrasse 7, 82396 Pähl/Fischen (DE).
- (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, 81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHER BASED PREPARATION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN AUF POLYETHERBASIS UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to preparations containing: (A) 30 to 56 wt. % aziridinopolyethers, with a cyclic polyether content of less than 5.0 wt.%; (B) 30 to 45 wt. % compounds which cause a softening of the hardened dental masses; (C) 10 to 15 wt. % fillers; (D) 4 to 10 wt. % further active agents; with the provisos, that the weight ratio between components (A) and (C), to the compounds of component (B) is 1.2 to 2.1; - that component (B) comprises compounds with molecular mass of less than 500 g/Mol (B1), glycerine trisacyl esters of non-animal origin with molecular mass from 500 to 2000 g/Mol (B2) and compounds with molecular mass greater than 2000 g/Mol (B3) and that the weight ratio between (B1) and (B3) is 1: 0.8 to 1: 2.3. The invention further relates to the use of the above preparation.

WO 01/52792 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zubereitungen, enthaltend (A) 30 bis 56 Gew.-% Aziridinopolyether mit einem Gehalt von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-%; (B) 30 bis 45 Gew.-% Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken; (C) 10 bis 15 Gew.-% Füllstoffe; (D) 4 bis 10 Gew.-% weitere Wirkstoffe; mit den Maßgaben, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis 2,1 beträgt; der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glycerins nicht tierischen Ursprungs mit Molmassen zwischen 500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Molmassen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt, sowie deren Verwendung.

Zubereitungen auf Polyetherbasis und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf der Basis von Aziridinopolyethern und ihre Verwendung zur Herstellung von Dentalmaterialien, insbesondere von
5 Abformmaterialien.

Die Herstellung von Polyetherderivaten und ihre Verwendung in Dentalmaterialien ist seit langem bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE-C-174 58 10 die Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Aziridinopolyethern.

10 In den Schriften DE-C-32 46 654, EP-A-0 421 371 und EP-A-0 110 429 ist die Verwendung von Aziridinopolyethern in Polyetherabformmassen beschrieben.

15 Die Abformung der konkreten Verhältnisse im Mund des Patienten mit Hilfe geeigneter Abformmassen ist die Voraussetzung zur Herstellung von passgenauen Prothesen, Kronen und Brücken, Inlays und Onlays.

20 Von den bekannten Abformmassen zeichnen sich die auf Aziridinopolyethern basierenden Massen durch ihren hydrophilen Charakter aus, was eine sehr hohe Präzision der Abdrücke möglich macht.

Nachteilig ist an diesen Massen allerdings, dass sie sich nicht allzu leicht entformen lassen. Das heißt, dass die Entformbarkeit des Abdrucks bei der Abdrucknahme sowie die Entformbarkeit des Gipsmodells nach dem Ausgießen 25 des Abdrucks nicht zufriedenstellend sind.

In der DE-A-197 40 234 werden Dentalmassen auf der Basis von Polyetherderivaten beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, dass ihr Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern kleiner als 5,0 % ist. Es wird beschrieben, 30 dass die in den Polyethermassen vorhandenen cyclischen Polyetheroligomeren für die schlechte Entformbarkeit des Abdrucks bei der Abdrucknahme sowie eine

- 2 -

schlechte Entformbarkeit des Gipsmodells nach dem Ausgießen des Abdrucks verantwortlich sind.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Dentalmassen auf der Basis von
- 5 Aziridinopolyethern bereitzustellen, die sich durch eine erleichterte Entformbarkeit auszeichnen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Zubereitungen und daraus hergestellten Dentalmassen, wie sie in den Ansprüchen beschrieben sind.

10

Es wurde gefunden, dass man die Entnehmbarkeit des Abdrucks und die Entformbarkeit des Gipsmodells unter Beibehaltung der hohen Abdruckpräzision auch bei Aziridinopolyether-basierten Abformmaterialien mit einem verringerten Gehalt von cyclischen Polyethern noch weiter verbessern kann, wenn man durch

15 die Auswahl der Wirkstoffe und der Konzentrationsverhältnisse der Wirkstoffgruppen in der aus der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente angemischten Abformzungsbereitung niedrige Härten der abgebundenen Elastomermasse einstellt.

20 Dabei war überraschend und nicht vorhersehbar, dass deutlich niedrigere Härtewerte bei etwa gleicher Konsistenz der angemischten Abformzungsbereitungen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Abformmassen auf Basis von Aziridinopolyethern erreichbar sind und dass sich das Anfließverhalten der erfindungsgemäßen Abformzungsbereitungen gegenüber den Abformmassen

25 entsprechend dem Stand der Technik deutlich verbessert, was sich in einer höheren Zeichnungsschärfe auswirkt.

Damit werden auch schwierige klinische Situationen, wie die Abformung subgingival gelegener Präparationsgrenzen in Anwesenheit von Blut und Speichel,

30 besser handhabbar.

- 3 -

Dentalmassen auf Polyetherbasis im Sinne dieser Erfindung haben vorzugsweise Shore A-Härten im Bereich von 45 bis 55.

Die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen formulierten Dentalmassen 5 umfassen insbesondere zwei Komponenten, nämlich die Katalysatorkomponente und die Basiskomponente.

Dabei enthält die Katalysatorkomponente mindestens eine Startersubstanz und die Basiskomponente die Aziridinopolyether.

10 Die einzelnen Wirkstoffe oder Wirkstoffgruppen, die zur Erzielung einer guten Verarbeitbarkeit und zur Erlangung der gewünschten Eigenschaftskombination der ausgehärteten Elastomeren geeignet sind, können anteilig in der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente oder in nur einer der 15 Komponenten enthalten sein.

Die Aufteilung dieser Wirkstoffe auf die Komponenten richtet sich nach dem angestrebten Mischungsverhältnis, der leichten Anmischbarkeit und der ausreichenden Lagerbeständigkeit der so entstehenden Substanzgemische in den 20 getrennt gelagerten Komponenten.

Diese Aufteilung kann durch entsprechende Versuchsreihen optimiert werden.

Die erreichbaren Eigenschaften während der Abdrucknahme und in den 25 ausgehärteten Abformmaterialien hängen überwiegend von der Mischgüte und der Gesamtzusammensetzung der Abformzubereitung ab.

Eine ausreichende Mischgüte wird bei der Handanmischung beispielsweise durch 30 intensives Anspateln auf einem Anmischblock bis zu einer gleichmäßigen Färbung des Gemisches aus den unterschiedlich eingefärbten Komponenten erreicht.

- 4 -

Vorteilhaft ist die praktische Durchführung der Mischung mittels kontinuierlicher Mischer, meist bestehend aus einer Volumendosiereinheit und statischen oder dynamischen Mischelementen.

- 5 Mit diesen Geräten ist eine ausreichende Mischgüte erreichbar, was leicht an der gleichmäßigen Färbung kontrolliert werden kann.

Üblicherweise wird bei Dentalmassen auf Polyetherbasis das Volumenmischverhältnis zwischen Katalysatorkomponente und Basiskomponente 10 auf Werte von 1 : 1 bis 1 : 10 eingestellt, wobei die Einstellungen 1 : 2 und 1 : 5 besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen auf Polyetherbasis mit verbesserter Entformbarkeit und verbessertem Anfließverhalten werden aus Zubereitungen 15 erhalten, enthaltend:

- (A) 30 bis 56 Gew.-%, bevorzugt 41 bis 54 Gew.-% von Aziridinopolyethern mit einem Gehalt von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-% und bevorzugt kleiner als 0,9 Gew.-%;
- 20 (B) 30 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 42 Gew.-% von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;
- (C) 10 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 14 Gew.-% Füllstoffe;
- (D) 4 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 7 Gew.-% an weiteren Wirkstoffen, wie Farbmitteln, Aromen, Startern, Verzögerern, Beschleunigern und Tensiden;

25

mit den Maßgaben, dass

- das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis 2,1, bevorzugt 1,3 bis 1,9 beträgt,

30 • der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glycerins nicht tierischen Ursprungs mit

- 5 -

Molmassen zwischen 500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Molmassen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und

- das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

5 Die gemäß Bestandteil (A) eingesetzten Aziridinopolyethern können aus Polyetherpolyolen hergestellt werden, die bevorzugt durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Ethylenoxid im Molverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 3 : 1 in Gegenwart starker Säure, wie beispielsweise Borfluorid-Etheraten hergestellt werden.

10

Es ist ebenfalls möglich, Polyetherpolyole einzusetzen, die neben Tetrahydrofuran-Einheiten auch Ethylenoxid-Einheiten und bzw. oder Propylenoxid-Einheiten enthalten.

15 Die Polyetherpolyole besitzen mindestens 2 Hydroxylgruppen, können aber auch bis zu 20 Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten.

Die Molmassen (M_n) der zur Funktionalisierung eingesetzten Polyetherpolyole liegen üblicherweise im Bereich von 500 bis 20000 g/Mol, bevorzugt im Bereich 20 von 2000 bis 10000 g/Mol. Die Funktionalisierung mit Aziridinogruppen kann beispielsweise nach dem in der DE-C-1 745 810 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen weichen Dentalmassen werden als 25 Bestandteil (A) bevorzugt Bis-Aziridinopolyether mit Aziridinoäquivalentmassen von 2000 bis 4000 g/Äquivalent verwendet, wobei der Polyetherteil aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten vorzugsweise im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 besteht und der Anteil an oligomeren cyclischen Ethern in den Bis-Aziridinopolyethern kleiner als 0,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,3 Gew.-% ist.

30

Die Entfernung der cyclischen oligomeren Polyether kann sowohl auf der Verfahrensstufe der Polyetherpolyole als auch nach deren Funktionalisierung mit

- 6 -

Aziridinogruppen erfolgen, wobei destillative und extraktive Verfahren oder die Membrantrennung anwendbar sind.

Ein typisches Verfahren zur Herstellung eines Aziridinopolyethers, der weitgehend
5 von oligomeren cyclischen Ethern befreit wurde, ist im Herstellungsbeispiel 2 von
DE-A-197 40 234 beschrieben.

Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften enthalten die Abformmassen 30 bis
45 Gew.-% an Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten
10 Dentalmassen bewirken.

Solche Verbindungen können sowohl typische Weichmacher sein, wie sie auch für
andere polymere Systeme angeboten werden, wie Ester von mehrwertigen
Carbonsäuren, poliaromatische Verbindungen und Sulfonsäureester oder
15 Verbindungen, die außer der Weichstellung auch andere Effekte wie
beispielsweise Tensidwirkung, Erhöhung der Standfestigkeit und Verbesserung
des Fließverhaltens bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass das gewünschte
20 Eigenschaftsbild weicher Dentalmassen auf Polyetherbasis, ausgehend von im
Gehalt an oligomeren cyclischen Polyethern stark reduzierten Aziridinopolyethern
insbesondere dann erreicht werden kann, wenn spezielle Verbindungsklassen
dieser die Weichstellung bewirkenden Verbindungen eingesetzt werden und ein
bestimmtes Verhältnis dieser Verbindungsklassen untereinander eingehalten wird.
25

So enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (B) drei
Verbindungsklassen von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten
Dentalmassen bewirken, nämlich

30 (B1) typische Weichmacher mit Molmassen kleiner 500 g/Mol,
(B2) bei Raumtemperatur feste Trisacylglyceride mit Molmassen im Bereich von
500 bis 2000 g/Mol,

- 7 -

(B3) bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Molmassen über 2000 g/Mol,

wobei das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

Als Verbindungen gemäß dem Anteil (B1) werden unterschiedliche

5 Weichmachertypen eingesetzt, darunter typische Weichmacher vom Estertyp, wie:

- C₁₂- bis C₁₅-Alkyllactate,
- Ethyl- oder Butylester der Citronensäure oder der Acetylcitronensäure,
- Phthalsäureester langerer verzweigter Alkohole, wie Bis(2-ethylhexyl)-phthalat oder Phthalsäurepolyester,
- 10 • C₂- bis C₁₈-Dialkylester von C₂- bis C₆-Dicarbonsäuren, wie Bis(2-ethylhexyl)-adipat, Dioctylmalat, Diisopropyladipat,
- aromatische und aliphatische Sulfonsäureester, wie C₂- bis C₂₀-Alkylsulfonsäureester des Phenols oder von C₁- bis C₁₈-Alkanolen

und typische aromatische Weichmacher, wie:

- 15 • Polyphenyle in einem weiten Viskositätsbereich, einschließlich wachsartiger Polyphenyle (Fa. Monsanto),
- Dibenzyltoluol,
- Isomerengemische von C₂₀- bis C₃₀-Aromaten,

wobei die Verwendung von Gemischen aus Weichmachern des Estertyps und des

20 aromatischen Typs bevorzugt ist.

Ein Beispiel für ein bevorzugtes Gemisch ist Acetyltributylcitrat und Dibenzyltoluol.

Gemäß Bestandteil (B2) werden Trisacylester des Glycerins nicht tierischen

25 Ursprungs eingesetzt.

Der Bestandteil (B2) kann aus modifizierten Fetten pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise aus hydriertem Palmöl oder Sojaöl oder aus synthetischen Fetten bestehen.

- 8 -

Geeignete Fette sind in der DE-A-197 11 514 beschrieben, auf die hier vollinhaltlich Bezug genommen wird. Besonders geeignet sind Avocadoöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Kakaobutter, Kürbiskernöl, Leinöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Palmöl, Reisöl, Rüböl, Saffloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl,

5 Traubenkernöl, Weizenkeimöl, Borneotalg, Fulwatalg, Hanföl, Illipébutter, Lupinienöle, Kandelnussöl, Kapoköl, Katiaufett, Kenafsaamenöl, Kekunaöl, Mohnöl, Mowrahbutter, Okraöl, Perillaöl, Salbutter, Sheabutter und Tungöl, sofern diese Fette vor ihrer Verwendung gehärtet wurden. Als geeignet gehärtete Fette werden solche betrachtet, deren Jod-Zahl (gemessen nach der Norm DGF C-V 11b)

10 kleiner als 20 ist. Besonders bevorzugt sind Fette, deren Jod-Zahl kleiner als 5 ist. Die Durchführung von Fetthärtungen ist beispielsweise in "Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie", 4. Aufl., Band 11, S. 469 beschrieben. Ebenso verwendbar sind Mischungen dieser natürlich vorkommenden Fette, sowie künstlich hergestellte Fette, wie Softisan 154 oder Dynasan 118 (Fa. Hüls). Die

15 Herstellung derartiger künstlicher Triacylglyceride ist für den Fachmann relativ einfach und kann beispielsweise aus Glycerin und den entsprechenden Fettsäuremethylestern erfolgen. Derartige Veresterungsreaktionen sind u. a. in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Bd. E5/Teil 1, S. 659 ff. beschrieben. Bevorzugte Triacylglyceride entsprechen der Formel:

20



in welcher R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander $C_{11}H_{23}CO$, $C_{13}H_{27}CO$, $C_{15}H_{31}CO$ oder $C_{17}H_{35}CO$ bedeuten. Auch Gemische solcher Triacylglyceride kommen in Betracht.

Gemäß Bestandteil (B2) der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt künstliche Fette mit einem Steaorylgehalt von mehr als 65 Gew.-% des Triglycerids eingesetzt.

30

Eine besondere Wirkung geht von den flüssigen polymeren Verbindungen in den erfindungsgemäßen Zubereitungen aus. Diese Verbindungen mit Molmassen über

- 9 -

2000 g/Mol können unterschiedlichen Verbindungstypen, wie dem Polyethertyp, Polyesterotyp, Polyurethantyp, Polycarbonattyp, Polyolefintyp angehören, wobei als Endgruppen Hydroxyl-, Ether-, Alkyl- und Acylgruppen bevorzugt sind.

- 5 Die Auswahl der Endgruppen und ggf. weiterer funktioneller Gruppen erfolgt vorzugsweise derart, dass während der Lagerung der beiden Komponenten und nach der Mischung keine unerwünschten Reaktionen ablaufen.

- Besonders bevorzugte Endgruppen sind die primäre und die sekundäre OH-Gruppe sowie die Acetylgruppe.

Eine spezielle Verbindungsklasse von flüssigen Polymeren stellen solche vom Polyethertyp dar.

- 15 Hierbei zeichnen sich solche Polyether besonders aus, die die gleiche oder eine ähnliche Molmasse besitzen, wie die in Bestandteil (A) verwendeten Aziridinopolyether.

- Bis-Hydroxyl- oder Bis-Acetyl-polyether aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 und Molmassen im Bereich von 3000 bis 8000 g/Mol und einem Anteil an oligomeren cyclischen Ethern kleiner als 0,5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

- Im Gemisch mit diesen speziellen Polyethern oder auch als alleinige Verbindungen gemäß Bestandteil (B3) können auch Polypropylenoxidpolyole und/oder Copolymerisate und/oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen eingesetzt werden.

- Bei den Blockcopolymerisaten mit Molmassen größer 2000 g/Mol kann zusätzlich die lösungsvermittelnde Wirkung dieser tensidartigen Verbindungen genutzt werden.

- 10 -

Weiterhin kann durch die Wahl und die Mischung der vorgenannten Polyetherderivate das Fließverhalten und die notwendige Einstellung von Hydrophilie und Hydrophobie der gemischten Zubereitungen entscheidend beeinflusst werden.

5

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Bestandteil (C) 10 bis 15 Gew.-% an verstärkend wirkenden Füllstoffen.

Für diesen Zweck können organische und anorganische Feststoffe eingesetzt
10 werden, die in den Substanzgemischen der jeweiligen Komponente während der notwendigen Lagerung keine unerwünschten Reaktionen hervorrufen und nach der Mischung der getrennt gelagerten Komponenten den Abbindeverlauf nicht beeinträchtigen.

15 Besonders bewährt haben sich Füllstoffe mit einem SiO₂-Anteil über 90 Gew.-%, wie Quarzmehl und feinteilige Kieselsäuren synthetischen oder natürlichen Ursprungs.

Bevorzugt sind pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren, die meist in
20 oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden sowie Diatomeenerde unterschiedlicher Fundstellen.

Gemische von aufbereiteter Diatomeenerde mit einem pH-Wert der 5 %-igen
wässrigen Suspension von 8 bis 10 und pyrogener, oberflächenmodifizierter
25 Kieselsäure mit BET-Oberflächen von 100 bis 300 m²/g sind besonders bevorzugte Füllstoffe gemäß Bestandteil (C).

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (D) 4 bis 10 Gew.-% an weiteren Wirkstoffen wie Farbstoffen und Farbpigmenten, an
30 Aromen und Geschmackskorrigentien, an Startersubstanzen wie beispielsweise Sulfoniumsalzen oder Säuren, an aminischen oder alkalischen Verzögerern, an

- 11 -

beschleunigend wirkenden Verbindungen und an weiteren nicht polymeren Tensiden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in sehr unterschiedlichen
5 zahnmedizinisch oder zahntechnisch verwendeten Dentalmassen erfolgen.
Bevorzugte Einsatzgebiete solcher Dentalmassen sind die einphasige und die zweiphasige zahnmedizinische Abformung und die Bissregistrierung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen,
10 enthaltend aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellte Massen,
insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie auf
15 diese zu beschränken.

- 12 -

Beispiele

Herstellungsbeispiele Basis- und Katalysatorpasten

- 5 Die Herstellung eines Bis-Aziridinopolyethers mit einem niedrigen Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern, ausgehend von einem Bis-Aziridinopolyether, der gemäß der DE-C-174 58 10 erhalten wurde, erfolgt gemäß Herstellungsbeispiel 2 von DE-A-197 40 234.
- 10 Die Bestimmung des Restgehalts der cyclischen oligomeren Polyether in diesen Aziridinopolyether wird gaschromatographisch nach der in DE-A-197 40 234 beschriebenen Methode vorgenommen.

- Aus diesem Bis-Aziridinopolyether mit einer zahlenmittleren Molmasse von 6100 g/Mol und einem Einbauverhältnis von Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6 sowie einem Restgehalt von 0,25 Gew.-% an oligomeren cyclischen Polyethern werden die in Tabelle 1 charakterisierten Basiskomponenten auf einem Laborkneter im 500 g-Maßstab hergestellt.
- 15
 - 20 Die Herstellung der in Tabelle 2 charakterisierten Katalysatorpasten erfolgt im Laborkneter im 100 g-Maßstab.

Zur Ermittlung der in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Eigenschaften werden die Komponenten gemäß den Beispielen in Tabelle 3 auf dem Block gemischt.

- 13 -

Herstellung von Abdrücken

Die Katalysatorkomponenten und die Basiskomponenten wurden im angegebenen Verhältnis auf dem Anmischblock gemischt, die Mischungen auf ein Metalltray

- 5 übertragen und der gefüllte Abdrucklöffel in den Mund des Probanden eingeführt.

In den erfindungsgemäßen Beispielen 1, 2, 3, 5, 6, 7 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurde der Abdrucklöffel ausschließlich mit der angemischten Masse befüllt (Monophasentechnik).

10

Im erfindungsgemäßen Beispiel 4 wurde der Abdrucklöffel mit der Masse des erfindungsgemäßen Beispiels 3 befüllt, die Zähne des Probanden hingegen mit der Masse des erfindungsgemäßen Beispiels 4 umspritzt (Doppelmischtechnik).

- 15 Im Vergleichsbeispiel 3 wurde der Abdrucklöffel mit der Masse des Vergleichsbeispiels 1 befüllt, die Zähne des Probanden hingegen mit der Masse des Vergleichsbeispiels 3 umspritzt (Doppelmischtechnik).

- Nach einer Abbindezeit von 6 Minuten, gerechnet von Mischbeginn, wurden die
20 Abdrücke entnommen.

- Die Entnehmbarkeit des Abdrucks aus dem Mund des Probanden wurde gemäß der in DE-A-197 40 234 beschriebenen Vorgehensweise jeweils an acht Probanden mit unterschiedlichen Gebisssituationen von zwei Durchführenden
25 bewertet und die subjektiven Eindrücke gemittelt.

Es wurde folgendes Bewertungsschema für die Entnehmbarkeit aus dem Mund zu Grunde gelegt:

- 30 1 (sehr gut), 2 (gut), 3 (genügend), 4 (mangelhaft), 5 (schlecht).

- 14 -

Im Anschluss an die Bewertung der Entnehmbarkeit wurde im Abdruck das Anfließverhalten der angemischten Abformzubereitung durch Betrachtung der Sulcuswiedergabe einschließlich Präparationsgrenze und Beurteilung der Details der Oberflächenstruktur bewertet.

5

Bewertung	Kriterien
1	Sulcus und Präparationsgrenze werden fein auslaufend absolut fehlerfrei wiedergegeben. Perfekte Wiedergabe der Oberflächendetails der Zahnhartsubstanz (Präparationsriefen, Randspalt bei Füllungen, Übergänge). Schleimhautprofil ist exakt dargestellt.
2	Sulcus und Präparationsgrenze werden gut wiedergegeben. Gute Wiedergabe der Oberflächendetails der Zahnhartsubstanz (Präparationsriefen nicht vollständig aufgelöst, Randspalte gut feststellbar).
3	Sulcus und Präparationsgrenze sind nicht durchgehend wiedergegeben.

- 15 -

Bestimmung der Entformbarkeit des Abdrucks vom Gipsmodell

Die Bestimmung der Entformbarkeit wurde unter Verwendung eines speziell präparierten Unterkiefer-Kunststoff-Modells durchgeführt.

5

Bei diesem Unterkiefer-Kunststoff-Modell wurden die 6 Frontzähne (zahnärztliche Bezeichnung = 43, 42, 41, 31, 32, 33) so präpariert, dass ein sehr starker Substanzverlust bei den präparierten Zähnen 41 und 31 gegeben war.

- 10 Weiterhin wurde der Prämolar 45 mit starken Unterschnitten versehen und als Beispiel eines alleinstehenden, durch Paradontalschädigung stark substanzreduzierten Zahnes in die Bewertung einbezogen.

- 15 Das Kunststoff-Modell wurde mit den angegebenen Abformzubereitungen abgeformt und die so erhaltenen Abdrücke wurden nach einer Liegezeit von einer Stunde mit einem Stone-Gips ausgegossen.

Nach einer Gips-Aushärtezeit von 24 Stunden wurde der Abdruck vom Modell entformt und bewertet.

Bewertung	Kriterien
1	Das Gipsmodell konnte schnell und ohne großen Kraftaufwand entformt werden und wies keine Beschädigungen (Brüche) auf.
2	Das Gipsmodell wies keine Beschädigungen auf.
3	Nur die beiden sehr stark substanzreduzierten und deshalb sehr bruchgefährdeten Zähne (41 und 31) werden bei der Entformung beschädigt (gebrochen).
4	Mehr als drei der präparierten Zähne (43, 42, 41, 31, 32, 33) werden bei der Entformung beschädigt (Bruchschädigung).
5	Die präparierten Zähne (43, 42, 41, 31, 32, 33) werden bei der Entformung beschädigt (Bruchschädigung) <u>und</u> der alleinstehende Prämolar (45) reißt vom Gipsmodell ab.

- 16 -

Die Bestimmung der Entformbarkeit wurde jeweils von drei Personen vorgenommen. Die drei Einzelwerte wurden gemittelt.

- Die Zubereitungen der Erfindungsbeispiele bezüglich der aushärtenden
- 5 Abformzubereitungen entsprechen in allen Punkten den erfindungsgemäßen Kriterien und Maßgaben, während die Vergleichsbeispiele diese Kriterien und Maßgaben in mindestens einem Punkt nicht erfüllen.

- Die Shore A-Härte-Werte der Erfindungsbeispiele liegen im gewünschten Bereich
- 10 für weiche Abformmassen (Shore A: 45 bis 55, gemessen nach DIN 53505).

Die Vorteile der Entnehmbarkeit aus dem Mund und Entformbarkeit des Gips-Modells, die mit den Zubereitungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 7 erreicht werden, gehen aus Tabelle 4 hervor.

- 15 Die Vorteile im Anfließverhalten der angemischten Abformzubereitungen (Zeichnungsschärfe) gehen aus Tabelle 5 hervor.

-17-

Zubereitung der Basiskomponenten

Bestandteil	Erfindungsgemäß Basiskomponenten						Vergleich	
	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	VB 1	VB 2
(A) Bis-Aziridinopolyether, $M_n = 6100$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,5, Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,25 Gew.-%	54,7	51,6	60,1	79,9	54,5	53,0	54,0	— 57,8
(B1) • Dibenzyltoluol • C_{20} bis C_{25} -Aromatengemisch • Acetyltributylcitrat	7,9	0,2	13,1	7,1	4,1	15,1	5,0	11,2 11,2
(B2) • Synthetisches Fett mit einem Stearylanteil von 75 Gew.-% • Hydriertes Palmöl	15,3	18,9	9,6	0,9	—	15,0	17,1	17,7
(B3) • Bisacetylpolyether, $M_n = 5950$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- : Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,29 Gew.-% • Polypropylenediol mit einer Molmasse von 2000 g/Mol Blockcopolymer aus einem Polypropylenoxidmittelblock und Ethylenoxid-Endblöcken und einer Molmasse von 6500 g/Mol • Diatomenerde, pH-Wert der 5 %-igen wässrigen Dispersion: 9,4	15,0	21,3	7,0	1,6	—	15,0	7,6	6,2
(C)	4,9	6,0	7,6	2,0	0,4	—	7,0	—
(D) • Aromen • Laurylimidazol • Farbpaste, grau	0,1 0,5 1,6	0,3 0,3 1,4	0,3 0,7 2,1	0,3 0,7 2,1	0,3 0,3 1,8	0,2 0,5 1,8	2,6	2,6
(-) • Aziridinopolyether, hergestellt gemäß DE-C-1 745 810, $M_n = 6100$ g/Mol Einbauverhältnis von Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; enthaltend 8,2 Gew.-% an cyclischen Oligomeren • Hydrierter Rindertalg	—	—	—	—	—	57,8	—	14,5 14,5

- 18 -

Tabelle 2

Zubereitung der Katalysatorkomponenten

Bestandteil	Erfindungsgemäße Katalysatorkom- ponenten		Vergleich VK 1	
	K 1	K 2		
(B1) Acetyltributylcitrat Dibenzyltoluol	39,9 5,5	18,9 2,0	32,0	
(B2) Synthetisches Fett mit einem Steaorylanteil von 75 Gew.-%	—			
(B3)	<ul style="list-style-type: none"> • Bisacetylpolyether, $M_n = 5950$; Einbauverhältnis: Ethylenoxid- : Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,29 Gew.-% • Blockcopolymer aus einem Polypropylenoxidmittelblock und Polyethylenoxid-Endblocken und einer Molmasse von 6500 g/Mol 	0,5 3,5	28,9 2,7	5,8
(C)	<ul style="list-style-type: none"> • Diatomeenerde • Pyogene Kieselsäure, hydrophob modifiziert, BET-Oberfläche 160 m² / g 	12,1 24,1	23,0 5,3	9,5 19,1
(D)	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfoniumstarter gemäß Beispiel 27 der DE-A-2 515 593 • Farbpaste, rot 	19,3 0,6	13,4 0,3	32,9 0,7

-19-

Tabelle 3

Charakterisierung der Zubereitung der aushärtenden Abformzubereitungen

- 20 -

Tabelle 4

Beurteilung der Entformbarkeit

		Entnehmbarkeit aus dem Mund (Durchschnittswerte)	Entformbarkeit des Gips-Modells (Durchschnittswerte)
Erfindungsbeispiel			
	1	1,6	1,7
	2	1,3	1,3
	3	1,4	1,3
	4	1,5	1,7
	5	1,6	1,7
	6	1,4	1,7
	7	1,7	2,0
Vergleichsbeispiel			
	1	4,3	3,7
	2	4,8	4,2
	3	2,7	2,7

-21-

Tabelle 5

Charakterisierung der ausgehärteten Dentalmasse und des Fließverhaltens

Eigenschaft	Erfindungsbeispiele						Vergleichsbeispiele
	1	2	3	4	5	6	
Shore A-Härte, DIN 53505 (gemessen nach 24 h)	54	47	50	53	52	52	55
Zugfestigkeit (MPa), interne Norm	1,5	1,1	1,3	1,0	1,7	1,5	1,6
Reißdehnung (%),interne Norm	140	130	130	95	190	143	158
Konsistenz nach EN 24823 (in mm Scheibendurchmesser)	37	32	35	42,5	35	38	31
Spaltfließfähigkeit („Haifischflossen-Test“) in mm	26	16	27	26	21	27	14
Fließstrecke							
Wiedergabegenaugkeit (Beurteilung, Durchschnittswerte)	1,1	n.a.	1,3	1,0	1,3	1,1	n.a.
							2,1
							2,4
							2,4

n.a. = nicht anwendbar (Tray-Materialien)

Patentansprüche

1. Zubereitung, enthaltend

- 5 (A) 30 bis 56 Gew.-% Aziridinopolyether mit einem Gehalt von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-%;
 (B) 30 bis 45 Gew.-% Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;
 (C) 10 bis 15 Gew.-% Füllstoffe;
10 (D) 4 bis 10 Gew.-% weitere Wirkstoffe;

mit den Maßgaben, dass

- 15 • das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis 2,1 beträgt;
 • der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glycerins nicht tierischen Ursprungs mit Molmassen zwischen 500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Molmassen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und
20 • das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei als Bestandteil (A) Bis-Aziridinopolyether mit Aziridinoäquivalentmassen von 2000 bis 4000 g/Äquivalent verwendet werden, der Polyetherteil aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 besteht und der Anteil an oligomeren cyclischen Ethern in den Bis-Aziridinopolyethern kleiner als 0,5 Gew.-% ist.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei der Bestandteil (B1) typische Weichmacher vom Estertyp, wie Ethyl- oder Butylester der Citronensäure oder der Acetylcitronensäure, Phthalsäureester längerer verzweigter Alkohole, Dialkylester von Dicarbonsäuren, wie Bis(2-ethylhexyl)-adipat, aromatische und aliphatische Sulfonsäureester, wie Alkylsulfonsäureester des Phenols oder von Alkanolen und typische aromatische Weichmacher, wie Polyphenyle, Dibenzyltoluol, Isomerengemische von C₂₀- bis C₃₀-Aromaten umfasst und hierbei die Verwendung von Gemischen aus Weichmachern des Estertyps und des aromatischen Typs bevorzugt ist.
10
4. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei Trisacylester des Glycerins gemäß Bestandteil (B2) verwendet werden und hierbei künstliche Fette mit einem Steaurylgehalt von mehr als 65 Gew.-% des Triglycerids bevorzugt sind.
- 15 5. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei als flüssige Polymere gemäß Bestandteil (B3) solche vom Polyethertyp, Polyesterotyp, Polyurethantyp, Polycarbonattyp, Polyolefintyp eingesetzt werden und hierbei als Endgruppen Hydroxyl-, Ether-, Alkyl- und Acylgruppen bevorzugt sind.
- 20 6. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp die gleiche oder eine ähnliche Zubereitung und Molmasse besitzen, wie die als Bestandteil (A) verwendeten Aziridinopolyether, jedoch Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen tragen.
- 25 7. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp Polypropylenoxidpolyole sind.
8. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp statistische Copolymerisate und bzw. oder Blockcopolymersate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen sind.
30

- 24 -

9. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als Bestandteil (C) Gemische von feinteiligen Kieselsäuren natürlichen und künstlichen Ursprungs verwendet werden und hierbei Diatomeenerde und pyrogene, oberflächenmodifizierte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von 100 bis 300 m²/g bevorzugt sind.
5
10. Verwendung von Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Dentalmassen.
- 10 11. Verwendung von Dentalmassen gemäß Anspruch 10 zur Abformung im zahnmedizinischen oder zahntechnischen Bereich.
12. Behältnis, enthaltend mindestens eine Dentalmasse, hergestellt aus Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
15
13. Mischvorrichtung, enthaltend mindestens eine Dentalmasse, hergestellt aus Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 01/00395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K6/10 A61K6/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61K C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 40 234 A (ESPE DENTAL AG) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application page 5 Herstellungsbeispiel 2 claims ---	1-11
A	DE 32 46 654 A (ESPE PHARM PRAEP) 20 June 1984 (1984-06-20) cited in the application examples 1,2 claims ---	1-11
A	DE 197 11 514 A (THERA GES FUER PATENTE) 24 September 1998 (1998-09-24) cited in the application page 3, line 60 -page 5, line 36 claims ---	1-11
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2001

Date of mailing of the international search report

14/05/2001

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 01/00395

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 421 371 A (THERA GES FUER PATENTE) 10 April 1991 (1991-04-10) Anwendungsbeispiel claims -----	1-11
E	DE 199 42 459 A (ESPE DENTAL AG) 15 March 2001 (2001-03-15) Tabelle 2; AM-B1 table 5 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 19740234 A	18-03-1999	AU	8318198 A		25-03-1999
		CA	2247225 A		12-03-1999
		CN	1220138 A		23-06-1999
		EP	0901785 A		17-03-1999
		JP	11139921 A		25-05-1999
DE 3246654 A	20-06-1984	US	4493911 A		15-01-1985
DE 19711514 A	24-09-1998	AU	5933398 A		24-09-1998
		CN	1194822 A		07-10-1998
		EP	0865784 A		23-09-1998
		JP	10265319 A		06-10-1998
		US	6127449 A		03-10-2000
EP 0421371 A	10-04-1991	DE	3932989 A		11-04-1991
		AT	109962 T		15-09-1994
		AU	643459 B		18-11-1993
		AU	6374390 A		11-04-1991
		CA	2026734 A		04-04-1991
		DE	59006828 D		22-09-1994
		ES	2057306 T		16-10-1994
		JP	2967236 B		25-10-1999
		JP	3120205 A		22-05-1991
		US	5130348 A		14-07-1992
DE 19942459 A	15-03-2001	WO	0117483 A		15-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

rur/EP 01/00395

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/10 A61K6/087

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 40 234 A (ESPE DENTAL AG) 18. März 1999 (1999-03-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 5 Herstellungsbeispiel 2 Ansprüche ---	1-11
A	DE 32 46 654 A (ESPE PHARM PRAEP) 20. Juni 1984 (1984-06-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 Ansprüche ---	1-11
A	DE 197 11 514 A (THERA GES FUER PATENTE) 24. September 1998 (1998-09-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 60 -Seite 5, Zeile 36 Ansprüche ---	1-11
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Mai 2001

14/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00395

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 421 371 A (THERA GES FUER PATENTE) 10. April 1991 (1991-04-10) Anwendungsbeispiel Ansprüche ----	1-11
E	DE 199 42 459 A (ESPE DENTAL AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Tabelle 2; AM-B1 Tabelle 5 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19740234 A	18-03-1999	AU CA CN EP JP	8318198 A 2247225 A 1220138 A 0901785 A 11139921 A	25-03-1999 12-03-1999 23-06-1999 17-03-1999 25-05-1999
DE 3246654 A	20-06-1984	US	4493911 A	15-01-1985
DE 19711514 A	24-09-1998	AU CN EP JP US	5933398 A 1194822 A 0865784 A 10265319 A 6127449 A	24-09-1998 07-10-1998 23-09-1998 06-10-1998 03-10-2000
EP 0421371 A	10-04-1991	DE AT AU AU CA DE ES JP JP US	3932989 A 109962 T 643459 B 6374390 A 2026734 A 59006828 D 2057306 T 2967236 B 3120205 A 5130348 A	11-04-1991 15-09-1994 18-11-1993 11-04-1991 04-04-1991 22-09-1994 16-10-1994 25-10-1999 22-05-1991 14-07-1992
DE 19942459 A	15-03-2001	WO	0117483 A	15-03-2001